

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-007676
(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.CI. C07D493/04
// A61K 35/78
A61K 35/78

(21)Application number : 09-085807 (71)Applicant : TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD
(22)Date of filing : 19.03.1997 (72)Inventor : SUGIURA MASAHIKO
INAYOSHI MASANORI
SAKURAI SHIGEO

(30)Priority

Priority number : 08127903 Priority date : 23.04.1996 Priority country : JP

(54) SEPARATION OF SESAMIN COMPOUNDS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sesamin compound useful for reinforcing the insecticidal activities of insecticides, etc., in high purity and in high yield by depositing the sesamin compound in the presence of a specific amount of an alkali in the mixture of an aqueous solvent with a distillate obtained by subjecting a sesame oil to a steam distillation treatment under vacuum and subsequently separating the deposited sesamin compound.

SOLUTION: This method for separating a sesamin compound comprises subjecting a sesame oil to a steam distillation treatment under vacuum and subsequently separating the sesamin compound from the obtained distillate substantially containing the sesamin compound. Therein, the distillate is mixed with water, an aqueous solvent or an aqueous solution containing a water-soluble solvent such as ethanol in an amount of $\geq 40\text{wt.\%}$ as a solvent to separate a solvent-soluble fraction from the mixture. The sesamin compound is deposited in the solvent-soluble fraction in the presence of an alkali in an amount of ≥ 1 equivalent per the acid value of the solvent-soluble fraction, and the deposited sesamin compound is subsequently separated. The objective sesamin compound having many physiologically active functions such as a function for reinforcing the insecticidal activities of pyrethroid insecticides, an alcohol metabolism-stimulating function, a blood lipid peroxide production-inhibiting function and a carcinogenesis-inhibiting action is obtained in high purity and in high yield.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-7676

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 D 493/04
// A 6 1 K 35/78

識別記号
1 0 1
A E D

序内整理番号

F I
C 0 7 D 493/04
A 6 1 K 35/78

技術表示箇所
1 0 1 C
C
A E D Y

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-85807

(22)出願日 平成9年(1997)3月19日

(31)優先権主張番号 特願平8-127903

(32)優先日 平8(1996)4月23日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000210654

竹本油脂株式会社
愛知県蒲郡市港町2番5号

(72)発明者 杉浦 雅人

愛知県蒲郡市府相町新井前955番地の1

(72)発明者 稲吉 正紀

愛知県蒲郡市西浦町馬渡11番地の1

(72)発明者 横井 茂雄

愛知県海部郡甚目寺町大字森字上ノ切甲25
番地

(74)代理人 弁理士 入山 宏正

(54)【発明の名称】 セサミン類の分離方法

(57)【要約】

【課題】ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留して得られる実質的にセサミン類を含有する留出物からセサミン類を分離するに際し、高純度且つ高回収率で効率良くセサミン類を分離することができる方法を提供する。

【解決手段】ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留して得られる実質的にセサミン類を含有する留出物と、その溶媒としての水、水溶性溶媒又はこれらの混合溶媒との混合系中に、該留出物の酸価に対し1当量相当以上のアルカリ存在下でセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を分離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留して得られる実質的にセサミン類を含有する留出物からセサミン類を分離する方法において、下記の第1工程及び第2工程を経ることを特徴とするセサミン類の分離方法。

第1工程：留出物と、その溶媒としての水、水溶性溶媒又はこれらの混合溶媒との混合系中に、該留出物の酸価に対し1当量相当以上のアルカリ存在下で、セサミン類を析出させる工程

第2工程：第1工程で析出させたセサミン類を分離する工程

【請求項2】第1工程において、留出物と溶媒とを混合した後、その混合系にアルカリを添加する請求項1記載のセサミン類の分離方法。

【請求項3】第1工程において、溶媒として40重量%以上のエタノールを含有するエタノール水溶液を用いる請求項1又は2記載のセサミン類の分離方法。

【請求項4】ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留して得られる実質的にセサミン類を含有する留出物からセサミン類を分離する方法において、下記の第1工程及び第2工程を経ることを特徴とするセサミン類の分離方法。

第1工程：留出物と、その溶媒として40重量%以上のエタノールを含有するエタノール水溶液とを混合し、その混合系から溶媒可溶性区分を分離した後、該溶媒可溶性区分に該溶媒可溶性区分の酸価に対し1当量相当以上のアルカリを添加して、セサミン類を析出させる工程

第2工程：第1工程で析出させたセサミン類を分離する工程

【請求項5】第1工程において、混合系から溶媒可溶性区分を分離する前に該混合系を加熱還流する請求項4記載のセサミン類の分離方法。

【請求項6】アルカリが水酸化カリウム及び／又は炭酸カリウムである請求項1、2、3、4又は5記載のセサミン類の分離方法。

【請求項7】留出物がゴマ油の製造工程における脱臭工程で得られる留出物である請求項1、2、3、4、5又は6記載のセサミン類の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセサミン類の分離方法に関する。ゴマ種子中に含まれるセサミン類（セサミン、その立体異性体及びこれらのエナンチオマーの混合物、以下同じ）はビレスリン系殺虫剤における殺虫効果の増長、アルコール代謝の促進、血中過酸化脂質の生成抑制、発癌の抑制等、多くの生理活性機能をもつ重要な物質である。本発明は、かかるセサミン類を、ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留した留出物から高純度且つ高回収率で効率良く分離する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留した

留出物からセサミン類を分離する方法として、（1）留出物を分子蒸留する方法（特公平7-25764）、

（2）留出物をエタノール水溶液と混合して静置した後、その上澄み液をメタクリル酸アルキルエステル樹脂で吸着処理する方法（特公平6-89353）が知られている。しかし、上記（1）の従来法には、分子蒸留それ自体が厄介である上に、分子蒸留を効率良く行なうためには留出物の前処理が必要であり、しかも留出物からのセサミン類の回収率が低いという欠点がある。また上記（2）の従来法には、吸着処理で回収されるセサミン類の純度が低く、純度を高めようとすると、その精製が必要であり、結果的に留出物からのセサミン類の回収率も低くなってしまうという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来法では、高純度且つ高回収率で効率良くセサミン類を分離することができない点である。

【0004】

【課題を解決するための手段】しかして本発明者らは、上記従来の課題を解決すべく研究した結果、留出物と特定の溶媒との混合系を調製し、該混合系から直接に又は該混合系から溶媒可溶性区分を成層分離した後に該溶媒可溶性区分から、所定量のアルカリ存在下で、セサミン類を析出させて分離する方法が正しく好適であることを見出した。

【0005】すなわち本発明は、ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留して得られる実質的にセサミン類を含有する留出物からセサミン類を分離する方法において、下記の第1工程及び第2工程を経ることを特徴とするセサミン類の分離方法（以下、この分離方法を方法Aという）に係る。

第1工程：留出物と、その溶媒としての水、水溶性溶媒又はこれらの混合溶媒との混合系中に、該留出物の酸価に対し1当量相当以上のアルカリ存在下で、セサミン類を析出させる工程

第2工程：第1工程で析出させたセサミン類を分離する工程

また本発明は、ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留して得られる実質的にセサミン類を含有する留出物からセサミン類を分離する方法において、下記の第1工程及び第2工程を経ることを特徴とするセサミン類の分離方法（以下、この分離方法を方法Bという）に係る。

第1工程：留出物と、その溶媒として40重量%以上のエタノールを含有するエタノール水溶液とを混合し、その混合系から溶媒可溶性区分を分離した後、該溶媒可溶性区分に該溶媒可溶性区分の酸価に対し1当量相当以上のアルカリを添加して、セサミン類を析出させる工程

第2工程：第1工程で析出させたセサミン類を分離する工程

【0006】先ず方法Aについて説明する。方法Aで用

いる留出物としては、特公平7-25764号公報に記載された温度及び圧力条件下で、ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留して得られる留出物が適用できるが、ゴマ油の製造工程における脱臭工程で得られる留出物を用いるのが有利である。これらの留出物はいずれも実質的にセサミン類を含有する留出物であるが、水蒸気蒸留に用いる装置及びその条件によって、留出物中に含まれてくるセサミン類の量は変動し、このような変動はゴマ油の製造工程における脱臭工程で得られる留出物についても同様に生じる。具体的には例えば、ガードラー式の半連続式脱臭装置を用いた脱臭工程において、セサミン類の含有率は、脱臭塔底部に残留する留出物（所謂シェルドレン）の場合に1重量%以下、真空ブースターに残留する留出物（所謂ブースタードレン）の場合に5～30重量%、真空排気系外に留出する留出物の場合に3～25重量%となる。方法Aでは、いうまでもないが、かかる留出物のうちでセサミン類の含有率の高いものを用いるのが好ましい。

【0007】方法Aで用いる溶媒は水、水溶性溶媒又はこれらの混合溶媒である。水溶性溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール系溶媒の他に、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができるが、安全性の点でエタノールを用いるのが好ましい。

【0008】溶媒として、水と水溶性溶媒との混合溶媒を用いる場合、水溶性溶媒の混合割合は、40重量%以上とするのが好ましく、60重量%以上とするのが更に好ましい。なかでもこの場合、前述したように安全性を加味すると、40重量%以上のエタノールを含有するエタノール水溶液を用いるのが好ましく、60重量%以上のエタノールを含有するエタノール水溶液を用いるのが更に好ましい。

【0009】方法Aで用いるアルカリとしては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、炭酸アルカリ塩、アルカリ金属アルコラート等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができるが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムエチラート、カリウムエチラートが好ましく、水酸化カリウム、炭酸カリウムが更に好ましい。

【0010】方法Aでは、留出物と溶媒との混合系中に、所定量のアルカリ存在下で、セサミン類を析出させる。混合系にアルカリを存在させる方法は特に限定されず、これには例えば、1) 留出物と溶媒とを混合した後、その混合系にアルカリを添加する方法、2) 予め溶媒にアルカリを添加しておき、これと留出物とを混合する方法、3) 予め留出物にアルカリを添加しておき、これと溶媒とを混合する方法、4) 留出物と溶媒とを混合する際に同時にアルカリを添加する方法等が挙げられる

が、これらのうちでは、留出物と溶媒とを混合した後、その混合系にアルカリを添加する方法が好ましい。

【0011】前記したいずれの方法においても、混合系に存在させるアルカリの量は、留出物の酸価に対し1当量相当以上とし、2～10当量相当とするのが好ましい。10当量相当以上のアルカリを存在させても、それに見合う効果は得られない。方法Aにおいて、混合系に存在させるアルカリの量は、混合系に結果的に添加したこととなるアルカリの量を意味する。

10 【0012】アルカリは、前記したアルカリの単体を添加することもできるが、その水溶液として添加するのが有利である。アルカリ水溶液を添加する場合、その水も結果的には留出物の溶媒として機能するので、溶媒として水溶性溶媒又は混合溶媒を用いる場合には、留出物とこれらの溶媒との混合系にアルカリを存在させてセサミン類を析出されるときの溶媒が結果的にその40重量%以上を水溶性溶媒、なかでもエタノールが占めるものとなるようにするのが好ましい。

【0013】方法Aにおいて、混合系を調製する際の留出物と溶媒との使用割合は特に制限されないが、通常は留出物100重量部当たり溶媒100～2000重量部とし、好ましくは200～500重量部とする。

20 【0014】方法Aでは、かくして混合系から析出させたセサミン類を分離する。分離方法は特に制限されないが、これには例えばデカンテーション、濾過、遠心分離等の公知の分離方法が適用できる。

【0015】次に方法Bについて説明する。方法Bで用いる留出物は、方法Aについて前記した留出物と同様である。

30 【0016】方法Bで用いる溶媒は40重量%以上のエタノールを含有するエタノール水溶液であるが、60重量%以上のエタノールを含有するエタノール水溶液が好ましく、70～90重量%のエタノールを含有するエタノール水溶液が更に好ましい。

【0017】方法Bで用いるアルカリは、方法Aについて前記したアルカリと同様である。

【0018】方法Bでは、留出物と溶媒との混合系を静置すると、溶媒可溶性区分と溶媒不溶性区分とに2層分離し、セサミン類は溶媒可溶性区分に含まれてくるの

40 で、混合系から溶媒可溶性区分を成層分離し、成層分離した溶媒可溶性区分にアルカリを添加してセサミン類を析出させる。このようにすると、セサミン類の回収率及び純度をより向上させることができる。この場合、混合系から溶媒可溶性区分を成層分離する前に、該混合系を加熱還流するのが好ましい。セサミン類の回収率及び純度を更により向上させることができるからである。

【0019】溶媒可溶性区分に添加するアルカリの量は、溶媒可溶性区分の酸価に対し1当量以上とし、2～10当量相当とするのが好ましい。10当量以上のアルカリを添加しても、それに見合う効果は得られない。

【0020】アルカリは、方法Aについて前記したアルカリの単体を添加することもできるが、その水溶液として添加するのが有利である。アルカリ水溶液を添加する場合、その水も結果的には留出物の溶媒として機能するので、混合系から成層分離した溶媒可溶性区分にアルカリ水溶液を添加してセサミン類を析出させるときの溶媒がその40重量%以上をエタノールが占めるものとなるようになるのが好ましい。

【0021】方法Bにおいて、混合系を調製する際の留出物と溶媒との使用割合は、方法Aについて前記した使用割合と同様である。

【0022】方法Bでは、かくして混合系から成層分離した溶媒可溶性区分から析出させたセサミン類を分離する。分離方法は、方法Aについて前記した場合と同様である。

【0023】

【発明の実施の形態】方法Aの実施形態としては、次の1)～6)が好適例として挙げられる。

1) ゴマ油の製造工程においてこれを精製するための脱臭工程で得られるブースタードレイン(セサミン類含量8.6重量%、酸価31、以下これを留出物Aという)100重量部に、溶媒として80重量%エタノール水溶液400重量部を加え、混合系を調製した後、この混合系に48重量%水酸化カリウム水溶液25.8重量部(KOHとして4当量相当)を添加混合し、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を吸引濾過して分離する。

【0024】2) 留出物A100重量部に、溶媒として80重量%エタノール水溶液400重量部を加え、混合系を調製した後、この混合系に48重量%水酸化カリウム水溶液9.7重量部(KOHとして1.5当量相当)を添加混合し、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を吸引濾過して分離する。

【0025】3) 留出物A100重量部に、溶媒として水1000重量部を加え、混合系を調製した後、この混合系に40重量%水酸化ナトリウム水溶液22.1重量部(NaOHとして4当量相当)を添加混合し、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を吸引濾過して分離する。

【0026】4) 留出物A100重量部に、溶媒としてエタノール250重量部を加え、混合系を調製した後、この混合系に48重量%水酸化カリウム水溶液25.8重量部(KOHとして4当量相当)を添加混合し、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を吸引濾過して分離する。

【0027】5) 留出物A100重量部に、溶媒として60重量%エタノール水溶液400重量部を加え、混合系を調製した後、この混合系に48重量%水酸化カリウム水溶液38.7重量部(KOHとして6当量相当)を添加混合し、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析

出させたセサミン類を吸引濾過して分離する。

【0028】6) 予め溶媒としての80重量%エタノール水溶液400重量部に水酸化カリウム12.4重量部を溶解しておき、この溶液に留出物A100重量部を加えて混合系を調製し(KOHとして4当量相当)、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を遠心分離する。

【0029】方法Bの実施形態としては、次の7)～9)が好適例として挙げられる。

10) 7) 留出物A100重量部に、溶媒として80重量%エタノール水溶液400重量部を加え、攪拌下に1時間加熱還流し、次いで室温まで冷却して、2層に成層分離した混合系を調製する。この混合系から溶媒可溶性区分を成層分離した後、分離した溶媒可溶性区分418重量部に48重量%水酸化カリウム水溶液24.7重量部(KOHとして4当量相当)を添加混合し、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を吸引濾過して分離する。

【0030】8) 前記7)で得られる溶媒可溶性区分418重量部に48重量%水酸化カリウム水溶液37.1重量部(KOHとして6当量相当)を添加混合し、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を吸引濾過して分離する。

【0031】9) 留出物A100重量部に、溶媒として60重量%エタノール水溶液400重量部を加え、攪拌下に1時間加熱還流し、次いで室温まで冷却して、2層に成層分離した混合系を調製する。この混合系から溶媒可溶性区分を成層分離した後、分離した溶媒可溶性区分395重量部に48重量%水酸化カリウム水溶液24.7重量部(KOHとして4当量相当)を添加混合し、10°Cに保持してセサミン類を析出させ、析出させたセサミン類を吸引濾過して分離する。

【0032】
【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて方法A又は方法Bの構成及び効果をより具体的にするが、本発明がこれらの実施例に限定されるというものではない。なお、以下の実施例及び比較例において、部は重量部、また%は重量%を意味する。

【0033】・実施例
40) 1) 留出物としてゴマ油の製造工程においてゴマ油を精製するための脱臭工程で得られたブースタードレイン(セサミン類含量8.6%、酸価31)100部に、溶媒として80%エタノール水溶液400部を加えて混合し、混合系を調製した。この混合系に48%水酸化カリウム水溶液25.8部(KOHとして4当量相当)を添加混合し、10°Cで一夜放置してセサミン類を析出させた。析出させたセサミン類を吸引濾過により混合系から分離し、水100部で洗浄した後、80°Cで3時間乾燥し、セサミン類を93%含有する淡黄色粉末7.2部を得た。セサミン類の回収率は78%であった。

【0034】・実施例2～5並びに比較例1及び2
実施例1と同じブースタードレインを用い、表1に示す
ように混合系の調製に用いた溶媒の種類とその使用量及
びアルカリの種類とその使用量を変えて、実施例1と同
様に処理した。

【0035】・実施例6

予め溶媒としての80%エタノール水溶液400部に水
酸化カリウム12.4部を溶解しておき、この溶液に実
施例1と同じブースタードレイン100部を加えて混合
し、混合系を調製した。この混合系を10°Cで一夜放置
し、セサミン類を析出させた。析出させたセサミン類を
遠心分離し、水100部で洗浄した後、80°Cで3時間
乾燥し、セサミン類を90%含有する淡褐色粉末6.9
部を得た。セサミン類の回収率は72%であった。実施
例1～6並びに比較例1及び2の分離条件及び結果を表
1にまとめて示した。以上の実施例1～6は方法Aに相
当する。

【0036】実施例7

実施例1と同じブースタードレイン100部に、溶媒と
して80%エタノール水溶液400部を加え、攪拌下に*20

*1 時間加熱還流した後、20°Cに冷却し、同温度で一夜
静置して混合系を調整した。得られた混合系は溶媒可溶
性区分と溶媒不溶性区分とに2層分離していた。この混
合系から溶媒可溶性区分を成層分離した後、分離した溶
媒可溶性区分（酸価7.1）418部に48%水酸化カリウム水溶液24.7部（溶媒可溶性区分の酸価に対し
4当量相当）を添加混合し、10°Cで一夜放置してセサ
ミン類を析出させた。析出させたセサミン類を吸引濾過
して分離し、水100部で洗浄した後、80°Cで3時間
乾燥し、セサミン類を99%含有する微褐色固体7.2
gを得た。セサミン類回収率は83%であった。

【0037】・実施例8及び9

実施例1と同じブースタードレインを用い、表2に示す
ように、混合系の調製に用いた溶媒の種類とその使用量及
びアルカリの種類とその使用量を変えて、実施例7と
同様に処理した。実施例7～9の分離条件及び結果を表
2にまとめて示した。以上の実施例7～9は方法Bに相
当する。

【0038】

【表1】

区分	留出物 (部)	溶媒		アルカリ		アルカリ 存在下の 混合系の 溶媒組成	セサミン類の 回収率 (%)	純度 (%)
		種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)			
実施例1	100	80%エタノール 水溶液	400	48%水酸化 カリウム水溶液	25.8	4	エタノール/水 =77.4/22.6	78 93
実施例2	100	80%エタノール 水溶液	400	48%水酸化 カリウム水溶液	8.7	1.5	エタノール/水 =78.0/21.0	65 85
実施例3	100	水	1000	40%水酸化 ナトリウム水溶液	22.1	4	エタノール/水 =0/100	62 81
実施例4	100	エタノール	250	48%水酸化 カリウム水溶液	25.8	4	エタノール/水 =85.0/5.0	64 94
実施例5	100	60%エタノール 水溶液	400	48%水酸化 カリウム水溶液	88.7	6	エタノール/水 =57.1/42.9	74 81
実施例6	100	80%エタノール 水溶液	400	水酸化鉄(II)	12.4	4	エタノール/水 =80/20	72 80
比較例1	100	80%エタノール 水溶液	400	48%水酸化 カリウム水溶液	3.2	0.5	エタノール/水 =78.8/20.2	10 25
比較例2	100	80%エタノール 水溶液	400	48%水酸化 カリウム水溶液	1.6	0.25	エタノール/水 =78.9/20.1	0 —

【0039】

※※【表2】

区分	留出物 (部)	溶媒		可溶性区分 (部)	アルカリ		セサミン類の 回収率 (%)	純度 (%)
		種類	使用量 (部)		種類	使用量 (部)		
実施例7	100	80%エタノール 水溶液	400	418	7.1	48%水酸化 カリウム水溶液	24.7	4 83 98
実施例8	100	80%エタノール 水溶液	400	418	7.1	48%水酸化 カリウム水溶液	37.1	6 84 98
実施例9	100	60%エタノール 水溶液	400	395	7.5	48%水酸化 カリウム水溶液	24.7	4 81 98

【0040】

【発明の効果】既に明らかのように、以上説明した本發
明には、ゴマ油を減圧下に水蒸気蒸留して得られる実質

的にセサミン類を含有する留出物から高純度且つ高回
收率で効率良くセサミン類を分離することができるとい
う効果がある。